



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I662071 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：104132819

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C08L23/08 (2006.01)**C08J5/18 (2006.01)****C08J7/00 (2006.01)****B32B27/32 (2006.01)****B32B9/04 (2006.01)****B65D65/40 (2006.01)****B65H18/28 (2006.01)****C23C14/06 (2006.01)****C23C14/24 (2006.01)**

(30)優先權：2014/10/07 日本

2014-206232

(71)申請人：日商普瑞曼聚合物股份有限公司(日本) PRIME POLYMER CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：柳下芳雄 YANAGISHITA, YOSHIO (JP)；田口榮一 TAGUCHI, EIICHI (JP)；丸山和秀 MARUYAMA, KAZUhide (JP)；並木陽生 NAMIKI, AKIO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

JP 6-270357A

JP 7-47638A

JP 2012-136666A

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

無機物蒸鍍用薄膜、無機物蒸鍍薄膜及其用途

(57)摘要

本發明在於提供一種形成無機物蒸鍍層、即使依輥狀態長期間保管後，於乾式層合加工時之無機物蒸鍍面之接黏性仍不降低的無機物蒸鍍用薄膜。

本發明之無機物蒸鍍用薄膜，係含有單層或多層之樹脂層者，其特徵為，所有之上述樹脂層係含有於 190℃ 所測定之熔融張力為 5.0g 以下的乙烯系聚合體，並滿足下述要件(1)~(3)。要件(1)：將上述薄膜於一定條件下進行加熱所產生之成分的量係於上述薄膜每 1mg 中為 1.2μg 以下。要件(2)：在一定條件下對上述薄膜表面進行洗淨並回收之含 5 價磷之化合物的量為 9μg 以下。要件(3)：在一定條件下對上述薄膜表面進行洗淨並回收之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 1.5μg 以下。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

無機物蒸鍍用薄膜、無機物蒸鍍薄膜及其用途

【技術領域】

【0001】本發明係關於適合於蒸鍍無機物之薄膜、於上述薄膜使無機物蒸鍍而成的蒸鍍薄膜及其用途。

【先前技術】

【0002】於聚丙烯、聚乙烯、聚酯等各種樹脂之薄膜之單面使以鋁等金屬或氧化鋁為代表的無機物進行真空蒸鍍的蒸鍍薄膜，係水蒸氣或氣體的阻蔽性優越，且具有保香性、遮光性，並具有裝飾效果。

【0003】此蒸鍍薄膜係在藉由進行使用接黏劑將此蒸鍍薄膜與其他薄膜接黏的乾式層合加工，或使用熔融樹脂將此蒸鍍薄膜與其他薄膜接黏的情況下，在薄膜之組成為與熔融樹脂間之接黏性差的組成時，將此蒸鍍薄膜及其他薄膜之接黏面事先塗敷錨塗劑(錨固劑)而予以加工為可連接後，進行擠出層合加工，藉此主要作成貼合薄膜(層合薄膜)而使用。

【0004】於日本專利特開平 7-166328 號公報(專利文獻 1)之請求項 1，記載有於使用單點觸媒所聚合之乙烯- α 烯烴共聚合體薄膜，形成金屬或金屬氧化物之薄膜而成的蒸鍍薄膜。專利文獻 1 之段落[0020]記載有作為乙烯· α -烯烴共聚合體之聚合方法，可舉例如塊狀聚合、溶液聚合、懸濁聚合、氣相聚合等。再者，實施例中記載使用了「利用單點觸媒(卡明斯基觸媒(Kaminsky catalyst)：組

合了二氯二茂鈦與甲基鋁氧烷(莫耳比 1 : 1250)的觸媒)所聚合的乙烯・1-己烯共聚合體($d : 0.920\text{g/cm}^3$, $[\text{MI}] : 4$)」。然而，並未記載具體之聚合方法(聚合條件)。

【0005】尚且，於專利文獻 1 實施例記載之卡明斯基為其中一發明者的日本專利特開昭 58-19309 號公報(專利文獻 2)的實施例中，記載有使用甲苯溶媒依 $20\sim 90^\circ\text{C}$ 之聚合溫度進行溶液聚合，得到乙烯均聚合體、乙烯・1-己烯共聚合體。

【0006】另外，專利文獻 1 之性能評價的項目中，記載了於實施例所得之蒸鍍薄膜之蒸鍍面將雙軸延伸聚酯薄膜進行乾式層合而得的層合薄膜，係層合強度優越。

【0007】於日本專利特開平 9-193324 號公報(專利文獻 3)之請求項 1，記載了「使用將乙烯與碳數 3~20 之 α -烯烴藉二茂金屬型觸媒所聚合的具有特定性狀之共聚合體而成的金屬蒸鍍用薄膜」。於專利文獻 3 之段落[0013]，記載有「作為乙烯與 α -烯烴之共聚合方法，可舉例如氣相法、漿料法、溶液法、高壓法等，但溶液法係於大量溶媒存在下進行聚合，故其溶媒大量殘存於聚合體中，故不佳。相對於此，高壓法係依單體濃度非常高之狀態進行聚合，故可大幅提高聚合活性，可使溶媒或低分子量成分之殘存量大幅減少。又，由於氣相法係依溶媒不存在的狀態進行聚合，故無溶媒殘留於聚合體的情形」。再者，專利文獻 3 實施例中，記載有「使用藉二茂金屬型觸媒所聚合之、乙烯/1-己烯共聚合體(密度為 0.922g/cm^3 、MFR 為 $3.4\text{g}/10$ 分鐘、 (Mw/Mn) 為 1.9、平均分枝數比為 1.1)」。然而，其並未記載具體之聚合方法(聚合條件)。

【0008】於日本專利第 4346004 號公報(專利文獻 4)中，記載

有在將使用了藉二茂金屬觸媒所聚合之 LLDPE 的鋁蒸鍍薄膜與紙等之載體層貼合時，於鋁蒸鍍面與載體層之間，藉由以熔融聚乙烯之擠出層合進行積層的方法。再者，揭示有藉由使用了 LDPE 等的擠出層合，得到接黏強度優越的積層體。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

專利文獻 1：日本專利特開平 7-166328 號公報

專利文獻 2：日本專利特開昭 58-19309 號公報

專利文獻 3：日本專利特開平 9-193324 號公報

專利文獻 4：日本專利 4346004 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0010】 蒸鍍了無機物的薄膜(以下有時稱為「無機物蒸鍍薄膜」)，通常作成輥捲而保管，其後於無機物蒸鍍薄膜積層其他基材。此保管係於捲繞數層之蒸鍍薄膜之相鄰的蒸鍍薄膜之層間，依蒸鍍層側之表面與薄膜側之表面(以下亦稱為「非蒸鍍面」)相接的狀態長期間進行，具體而言為進行 1 週以上，視情況將進行 1 個月左右。

【0011】 專利文獻 1~4 記載之由使用二茂金屬觸媒所得之乙烯系聚合體所構成的薄膜，雖然相較於由使用鈦系齊格勒觸媒所得之乙烯系聚合體所構成的薄膜，其與鋁等無機物間的接合強度(蒸鍍強度)獲得改良，但在將蒸鍍薄膜依輥捲狀態長期間保管的情況，有蒸鍍層表面之濕潤指數降低，可知例如在將經保管 1 週以上

生之成分的量係於上述無機物蒸鍍用薄膜每 1mg 中為 1.2 μ g 以下；

要件(2)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 9 μ g 以下；

要件(3)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 1.5 μ g 以下；

【0015】(二氯甲烷所進行之洗淨方法)：針對於 23℃、相對濕度 50%條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之上述無機物蒸鍍用薄膜，對與無機物蒸鍍層形成預定面為相反側之表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

【0016】

[2]如上述[1]記載之無機物蒸鍍用薄膜，其中，上述乙烯系聚合體(A)於 190℃ 所測定之熔融張力(MT)為 0.1g 以上且 5.0g 以下，上述要件(1)~(3)如下；

要件(1)：將上述無機物蒸鍍用薄膜於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300℃ 加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以 -100℃ 捕捉後，進而依 300℃ 加熱 2 分鐘，藉此所產生之成分的量係於上述無機物蒸鍍用薄膜每 1mg 中為 1.0 $\times 10^{-6}$ μ g 以上且 1.2 μ g 以下；

要件(2)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 1.0 $\times 10^{-6}$ μ g 以上且 9 μ g 以下；

要件(3)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{g}$ 以上且 $1.5 \mu\text{g}$ 以下；

(二氯甲烷所進行之洗淨方法)：針對於 23°C 、相對濕度 50% 條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之上述無機物蒸鍍用薄膜，對與無機物蒸鍍層形成預定面為相反側之表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

[3]如上述[1]或[2]記載之無機物蒸鍍用薄膜，其中，上述乙烯系聚合體(A)係將乙烯與碳原子數 4~10 之 α -烯烴進行共聚合而獲得，並同時滿足下述要件(I)及(II)的乙烯系共聚合體；

要件(I)：依照 ASTM D1238-89，於 190°C 、2.16kg 負重之條件下所測定的熔融流動速率(MFR)為 0.1~30g/10 分鐘的範圍；

要件(II)：密度(D)為 $870 \sim 970 \text{kg/m}^3$ 之範圍。

【0017】

[4]一種無機物蒸鍍薄膜，其特徵係，於上述[1]~[3]之任一項所記載之無機物蒸鍍用薄膜之一表面具備由無機物所構成之無機物蒸鍍層而成。

【0018】

[5]如上述[4]記載之無機物蒸鍍薄膜，其中，上述無機物係選自鋁、氧化矽、氧化鋁、氧化銮及氧化錫的至少 1 種。

【0019】

[6]一種無機物蒸鍍薄膜之製造方法，係上述[4]記載之無機物蒸鍍薄膜之製造方法，其包含：

於上述無機物蒸鍍用薄膜之至少一表面，施行選自電暈處理、火焰處理、電漿處理及 UV 處理之一種以上處理的步驟 A；及

於上述步驟 A 後，對已施行上述處理之表面，藉由選自真空蒸鍍法、濺鍍法及離子植入法之至少 1 種方法形成上述無機物蒸鍍層的步驟 B。

【0020】

[7]一種積層薄膜，係具備：上述[4]或[5]記載之無機物蒸鍍薄膜；與在上述無機物蒸鍍層之與上述無機物蒸鍍用薄膜為相反側之表面所設置的基材層。

【0021】

[8]如上述[7]記載之積層薄膜，其中，上述基材層係使用乾式層合法積層於上述無機物蒸鍍層而成。

【0022】

[9]一種包裝體，係使用上述[4]或[5]記載之無機物蒸鍍薄膜、或上述[7]或[8]記載之積層薄膜而成。

【0023】

[10]一種薄膜輥，係將上述[4]或[5]記載之無機物蒸鍍薄膜捲繞為輥狀而成。

[11]一種無機物蒸鍍用薄膜之製造方法，係含有單層或多層之樹脂層的無機物蒸鍍用薄膜之製造方法，其包含：使樹脂層成形之步驟，該樹脂層係含有於 190℃ 所測定之熔融張力(MT)為 5.0g 以下的乙烯系聚合體(A)，且作成樹脂層時滿足下述要件(1)~(3)；

要件(1)：將上述樹脂層於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300℃ 加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以

-100℃捕捉後，進而依 300℃加熱 2 分鐘，藉此所產生之成分的量係於上述樹脂層每 1mg 中為 1.2μg 以下；

要件(2): 在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 9μg 以下；

要件(3): 在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 1.5μg 以下；

(二氯甲烷所進行之洗淨方法): 針對於 23℃、相對濕度 50%條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之樹脂層表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

[12]如上述[11]記載之無機物蒸鍍用薄膜之製造方法，其中，上述乙烯系聚合體(A)於 190℃所測定之熔融張力(MT)為 0.1g 以上且 5.0g 以下，上述要件(1)~(3)如下；

要件(1): 將樹脂層於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300℃加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以-100℃捕捉後，進而依 300℃加熱 2 分鐘，藉此所產生之成分的量係於樹脂層每 1mg 中為 1.0×10^{-6} μg 以上且 1.2μg 以下；

要件(2): 在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 1.0×10^{-6} μg 以上且 9μg 以下；

要件(3): 在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物

的量為 $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{g}$ 以上且 $1.5 \mu\text{g}$ 以下；

(二氯甲烷所進行之洗淨方法)：針對於 23°C 、相對濕度 50% 條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之樹脂層之表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

(對照先前技術之功效)

【0024】於本發明之無機物蒸鍍用薄膜之單面蒸鍍無機物而成的無機物蒸鍍薄膜，係在於相鄰之無機物蒸鍍薄膜間使無機物蒸鍍層與無機物蒸鍍用薄膜(亦即無機物蒸鍍薄膜之非蒸鍍面)相對向重疊保管的情況、例如依輥捲狀態進行保管的情況，即使長期間保管，仍抑制無機物蒸鍍層表面之濕潤性降低。因此，即使於如上述般重疊並長期間保管之無機物蒸鍍薄膜之無機物蒸鍍層上貼合其他基材，相較於使用習知物作為無機物蒸鍍薄膜的情況，無機物蒸鍍層與其他基材間之接黏強度較大，其結果，例如分層或熱密封強度降低等之熱密封不良等顯著變少。又，相較於習知之無機物蒸鍍薄膜，對無機物蒸鍍層表面之油墨密黏性亦提升，印刷狀態等良化，故印刷不良顯著變少。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0025】以下更詳細說明本發明。

尚且，本發明中，設於無機物蒸鍍用薄膜之一面的由無機物所構成的薄膜，不論其形成方法是否為蒸鍍法，有時為了方便均稱為「無機物蒸鍍層」或簡稱為「蒸鍍層」。

【0026】另外，用於在表面設置無機物蒸鍍層之薄膜，不論其形成方法是否為蒸鍍法，有時為了方便均稱為「無機物蒸鍍用薄膜」、或簡稱為「蒸鍍用薄膜」。

【0027】

[無機物蒸鍍用薄膜]

本發明之無機物蒸鍍用薄膜係含有單層或多層之樹脂層的無機物蒸鍍用薄膜，所有之上述樹脂層係含有於 190℃ 所測定之熔融張力為 5.0g 以下的乙烯系聚合體(A)，並滿足後述要件(1)~(3)。

【0028】

<乙烯系聚合體(A)>

上述乙烯系聚合體(A)於 190℃ 所測定之熔融張力為 5.0g 以下、較佳為 4.5g 以下、更佳為 4.0g 以下。尚且，此值係藉由之後詳述之實施例所採用之方法或同等方法所測定的值。

【0029】上述乙烯系聚合體(A)中由於引起機械強度降低之長鏈分枝較少，故含有此種乙烯系聚合體(A)之薄膜的密封強度良好，又，一般用於薄膜之乙烯系聚合體中因長鏈分枝之存在而有薄膜強度、密封強度降低的情形，但本發明之無機物蒸鍍用薄膜由於使用於 190℃ 所測定之熔融張力為 5.0g 以下的乙烯系聚合體(A)，故薄膜之機械強度良好。

另外，上述乙烯系聚合體(A)於 190℃ 所測定之熔融張力較佳為 0.1g 以上、更佳為 0.3g 以上。在未滿 0.1g 時，有熔融時之穩定性惡化、容易變得難以製膜的傾向。

【0030】上述乙烯系聚合體(A)之熔融張力，可藉由例如不使用高壓法 LDPE，而是使用藉觸媒依中壓或低壓條件所聚合的

LLDPE，則可使其減小。

【0031】成形為薄膜之上述乙烯系聚合體(A)，較佳係滿足下述要件(I)~(III)。

要件(I)：上述乙烯系聚合體(A)依照 ASTM D1238-89，於 190℃、2.16kg 負重之條件下所測定的熔融流動速率(MFR)通常為 0.1g/10 分鐘以上且 30g/10 分鐘以下。

【0032】下限值較佳為 0.5g/10 分鐘、更佳為 0.7g/10 分鐘、再更佳為 1.0g/10 分鐘；上限值較佳為 28g/10 分鐘、更佳為 25g/10 分鐘。若熔融流動速率(MFR)大於上述下限值，則含有乙烯系聚合體(A)之材料的擠出性良好，製膜性良好。又，若小於上述上限值，則密封強度等之薄膜強度優越。

【0033】乙烯系聚合體之熔融流動速率(MFR)係較強地依存於分子量，熔融流動速率(MFR)越小則分子量越大，熔融流動速率(MFR)越大則分子量越小。又，乙烯系聚合體之分子量已知係由聚合系統內之氫與乙烯的組成比(氫/乙烯)所決定(例如，曾我和雄等人編，「Catalytic Olefin Polymerization」，講談社 Scientific，1990 年，p.376)。因此，藉由使氫/乙烯增減，可使乙烯系聚合體之熔融流動速率(MFR)增減。

要件(II)：上述乙烯系聚合體(A)之密度通常為 870 kg/m³ 以上且 970kg/m³ 以下。

【0034】密度之下限值較佳為 880 kg/m³、更佳為 885 kg/m³；密度之上限值較佳為 965 kg/m³、更佳為 960 kg/m³。在密度為上述下限值以上的情況，上述乙烯系聚合體(A)之薄膜的黏滯少，薄膜之加工性或耐黏連性優越。在密度為上述上限值以下的情況，薄膜

強度(包括密封強度)優越。

【0035】上述乙烯系聚合體(A)之密度係依存於乙烯系聚合體(A)之 α -烯烴含量， α -烯烴含量越少則密度越高， α -烯烴含量越多則密度越低。又，乙烯系聚合體(A)中之 α -烯烴含量已知由聚合系統內之 α -烯烴與乙烯的組成比(α -烯烴/乙烯)所決定(例如 Walter Kaminsky, Makromol. Chem. 193, p.606(1992))。因此，藉由使 α -烯烴/乙烯增減，可製造具有上述範圍之密度的乙烯系聚合體。

【0036】上述乙烯系聚合體(A)之密度係根據 JIS K7112，將 MFR 測定時所得之股線以 100℃ 熱處理 1 小時，進而於室溫放置 1 小時後，藉密度梯度法可進行測定。

要件(III)：上述乙烯系聚合體(A)藉 GPC 所測定之重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)，通常為 1.5 以上且 6.0 以下。

【0037】Mw/Mn 之下限值較佳為 1.6、更佳為 1.7；Mw/Mn 之上限值較佳為 5.9、更佳為 5.8、特佳為 5.7。若 Mw/Mn 為上限值以上，則低分子量成分少，上述乙烯系聚合體(A)之薄膜的黏滯少而耐污染性良好；若為下限值以上，則乙烯系聚合體之擠出性良好。

【0038】上述乙烯系聚合體(A)之重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)的值，係使用 WATERS 公司製 GPC-150C，如以下般所測定者。

分離管柱：TSKgel GMH6-HT×2 及 TSKgel GMH6-HTL×2

管柱尺寸：分別內徑 7.5mm、長 300mm

管柱溫度：140℃

移動相：鄰二氯苯及作為抗氧化劑之 0.025 重量%的 BHT(二丁

基經基甲苯)

移動速度：1.0ml/分鐘

試料濃度：0.15 重量%

試料注入量：500 μ L

檢測器：示差折射計

標準聚苯乙烯：東曹公司製之單分散聚苯乙烯(分子量 495~2060 萬)

分子量：經通用校正之聚乙烯換算的分子量

【0039】上述乙烯系聚合體(A)係乙烯均聚合體或乙烯共聚合體，在乙烯共聚合體的情況，較佳為乙烯與碳數 4 以上且 10 以下之 α -烯烴的共聚合體，更佳為乙烯與碳數 6~10 之 α -烯烴的共聚合體。在使用碳數 4 之 α -烯烴時，較佳係亦合併使用碳數 6~10 之 α -烯烴。作為用於與乙烯之共聚合的碳數 4~10 的 α -烯烴，可舉例如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯等。

【0040】上述乙烯系聚合體(A)係含有來自乙烯之構成單位通常為 50~100 莫耳%、較佳為 70~100 莫耳%，含有來自碳數 4 以上且 10 以下之 α -烯烴的構成單位通常為 0~50 莫耳%、較佳為 0~30 莫耳%(其中，兩者合計設為 100 莫耳%)。

【0041】

<乙烯系聚合體(A)之製造方法>

上述乙烯系聚合體(A)可使用齊格勒觸媒或二茂金屬觸媒，藉高溫溶液法進行製造。高溫溶液法係以己烷等作為溶媒進行加壓，於高溫下依均勻狀態製造聚合物的方法。高溫溶液法中，由於依均勻相進行反應，故所得乙烯系聚合體(A)之組成分佈較小，結果可

抑制寡聚物之生成或其他揮發性化合物之生成。又，將己烷等溶媒於大氣壓下藉由驟沸予以去除，將所析出之聚合物另外進行乾燥。在驟沸時，寡聚物或揮發性化合物亦伴隨溶媒被去除。又，在依工業性高溫溶液法製造上述乙烯系聚合體(A)的情況，較佳係採用連續地供給溶媒、原料且重複進行上述驟沸操作而回收生成物及原料單體的連續製程。

從而，藉高溫溶液法所得之乙烯系聚合體(A)的薄膜，具有由薄膜所滲出之成分的量極少的特徵。

【0042】

<任意成分>

構成本發明之無機物蒸鍍用薄膜的各樹脂層，亦可任意含有抗氧化劑及/或其氧化物、界面活性劑等添加物。

作為上述抗氧化劑，若為市售物，可舉例如 Irgafos168(商品名)、Irganox1076(商品名)、Irganox1010(商品名)、SUMILIZER GP(商品名)。

【0043】若於本發明之無機物蒸鍍用薄膜中調配此等抗氧化劑，則上述抗氧化劑係較乙烯系聚合體(A)優先被氧化，藉此防止乙烯系聚合體(A)之氧化。上述抗氧化劑若為含有酸價數 III 之磷的磷系抗氧化劑，則上述抗氧化劑因被氧化而磷之酸價數由 III 變化為 V。

作為上述界面活性劑，可舉例如陽離子系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑等，較佳為脂肪族醯胺或烷基氧化物等。

【0044】

<無機物蒸鍍用薄膜之物性>

本發明之無機物蒸鍍用薄膜係滿足下述要件(1)~(3)。

要件(1)：將上述無機物蒸鍍用薄膜(或後述之無機物蒸鍍薄膜)於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300℃加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以-100℃捕捉後，進而依 300℃加熱 2 分鐘，藉此所產生之成分(以下亦稱為「低分子量成分」)的量係於上述無機物蒸鍍用薄膜每 1mg 中為 1.2μg 以下。此量係藉由氣體層析法分析上述低分子量成分，以 10 聚物之乙烯寡聚物作為標準物質而換算定量的值。

【0045】尚且，上述無機物蒸鍍薄膜中之蒸鍍層之質量，由於相較於無機物蒸鍍用薄膜之質量係小至可忽略之程度，故無機物蒸鍍薄膜每 1mg 中之上述低分子量成分的量係與上述無機物蒸鍍用薄膜每 1mg 中之上述低分子量成分的量實質上相同。

【0046】上述低分子量成分之量，係於上述無機物蒸鍍用薄膜每 1mg 中，較佳為 1.1μg 以下、更佳為 1.0μg 以下。又，上述低分子量成分之量係於上述無機物蒸鍍用薄膜每 1mg 中，為例如 1.0×10^{-6} μg 以上、更具體而言為 1.0×10^{-5} μg 以上。

上述低分子量成分係在將於上述無機物蒸鍍用薄膜之一表面具備無機物蒸鍍層而成的蒸鍍薄膜作成輥捲並以 23℃保管 7 日以上之長期間的情況下，由無機物蒸鍍用薄膜滲出(溢出，bleeding out)的成分。若上述低分子量成分之量較多，則多量之上述低分子量成分由經輥捲之無機物蒸鍍薄膜之無機物蒸鍍用薄膜滲出，轉印至相鄰之無機物蒸鍍薄膜之層的無機物蒸鍍層面，使無機物蒸鍍層表面之濕潤指數大幅降低。

【0047】藉由使用上述乙烯系聚合體(A)作為薄膜成形用樹脂，於上述乙烯系聚合體(A)中不調配如滑劑等滲出以表現性能之型式的添加劑等容易移動至薄膜表面的物質，且於 250℃ 以下之樹脂溫度進行薄膜成形，藉此可製造滿足要件(1)的無機物蒸鍍用薄膜。

要件(2)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜(或後述之無機物蒸鍍薄膜)之非蒸鍍層的表面(未蒸鍍無機物的面)進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 9 μ g 以下。

上述含 5 價磷之化合物的量較佳為 8 μ g 以下。又，上述含 5 價磷之化合物的量為例如 1.0×10^{-6} μ g 以上、更具體而言為 1.0×10^{-5} μ g 以上。若成為此下限值以下的值，則有對其他添加劑之調配量、或使聚合體(A)聚合時之聚合觸媒或聚合起始劑之添加亦造成不良影響(限制)的情形。

【0048】(二氯甲烷所進行之洗淨方法)：針對於 23℃、相對濕度 50%條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之上述無機物蒸鍍用薄膜，對與無機物蒸鍍層形成預定面為相反側之表面(全面)，於室溫(25℃)下，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

【0049】本發明之無機物蒸鍍用薄膜，有由在上述乙烯系聚合體(A)中添加了抗氧化劑等添加劑之材料所形成的情形。上述添加劑可於添加後被氧化。此添加劑或其氧化物，有滲出至本發明之無機物蒸鍍用薄膜表面的情形。

【0050】屬於含 5 價磷之化合物的磷系抗氧化劑的氧化物，若

存在於本發明之無機物蒸鍍薄膜的無機物蒸鍍層中，則此磷系抗氧化劑之氧化物的極性將對無機物蒸鍍層之濕潤性造成影響。此種磷系抗氧化劑之氧化物，係因為在製造無機物蒸鍍薄膜並予以輥捲時，由非蒸鍍面轉印至蒸鍍面而產生。從而，在將於本發明之無機物蒸鍍用薄膜之單面蒸鍍無機物所得的無機物蒸鍍薄膜作成輥捲等而重疊保管時，由防止磷系抗氧化劑之氧化物從無機物蒸鍍薄膜之無機物蒸鍍用薄膜表面轉印至重疊於其表面之蒸鍍薄膜之無機物蒸鍍層表面的觀點而言，磷系抗氧化劑之氧化物於無機物蒸鍍用薄膜表面存在一定量以上的情況並不佳。

【0051】若對由含有上述乙烯系聚合體(A)之材料所構成的無機物蒸鍍用薄膜之非蒸鍍面之表面全面以二氯甲烷進行洗淨，則可由上述無機物蒸鍍用薄膜分離出滲出至上述無機物蒸鍍用薄膜表面的成分。所分離之成分可依公知分析手段進行同定、定量。

【0052】滲出之成分通常為極微量，但其中所含之磷的存在，可藉由感應耦合電漿原子發光分光分析(ICP-AES)或感應耦合電漿質量分析(ICP-MS)所進行的無機分析所確認。經確認存在的磷化合物，可藉由 FD-MS 之分子量測定、氣體層析法或與液體層析法聯機性連接的質量分析計(GC-MS、LC-MS)進行同定，又，有亦可一併進行磷化合物之氧化物同定的情形。上述含 5 價磷之化合物的定量，可藉由例如後述實施例所採用之方法或同等方法實施。作為 GC-MS 或 LC-MS 之標準試藥，在無法取得所欲測定之含 5 價磷之化合物的情況，亦可將氧化前之含 3 價磷之化合物作為定量指標。

【0053】尚且，為了分析磷為 3 價或 5 價，可使用 ^{31}P -NMR，亦可使用離子層析法/ICP/MS 等。

上述含 5 價磷之化合物的量，係例如藉由對上述乙烯系聚合體 (A) 使磷系抗氧化劑或難燃劑之調配量減少，或在無機物蒸鍍用薄膜成形時，依磷系之抗氧化劑不變化為含 5 價磷之化合物的方式依低溫進行成形，而可減少。

要件(3)：在藉上述洗淨方法對上述無機物蒸鍍用薄膜之非蒸鍍面之表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 $1.5\mu\text{g}$ 以下。

【0054】此寡聚物之氧化物的量較佳為 $1.0\mu\text{g}$ 以下、最佳為檢測界限以下。又，此寡聚物之氧化物的量為例如 $1.0\times 10^{-6}\mu\text{g}$ 以上、更具體而言為 $1.0\times 10^{-5}\mu\text{g}$ 以上。若為此下限值以下之值，有對其他添加劑之調配量、或將聚合體(A)進行聚合時之聚合觸媒或聚合起始劑之添加亦造成不良影響(限制)的情形。

此寡聚物之氧化物可例如藉由後述實施例所採用之方法或同等方法進行定量。

聚合物係與甲烷或水、氯化鈉等低分子化合物相異，依合成法之特性上、分子量具某程度幅度的狀態進行製造。從而，聚合物大多包含較主成分低分子量的寡聚物。在使用聚合物製作薄膜等的情況，有其中所含之寡聚物溢出至薄膜表面的情形。本案中發現，並非一般所觀測到之通常寡聚物，而是經氧化之寡聚物尤其對無機物蒸鍍層的污染性高。經氧化之寡聚物由於與寡聚物同樣地分子量小於主成分，故容易於薄膜內部移動，進而被氧化而具有羰基般之極性基，故有容易附著於無機物蒸鍍層的特徵。因此，相較於一般已知之寡聚物，氧化寡聚物特別強地污染無機物蒸鍍層，且附著力高，故難以洗除，在將蒸鍍薄膜與其他薄膜使用接黏劑進行層合時

容易造成不良影響。

【0055】藉由使用上述乙烯系聚合體(A)作為薄膜成形用樹脂，於上述乙烯系聚合體(A)中不調配如滑劑等滲出以表現性能之型式的添加劑等容易移動至薄膜表面的物質，且於 250℃ 以下之樹脂溫度進行薄膜成形，藉此可製造滿足要件(3)的無機物蒸鍍用薄膜。

【0056】本發明之無機物蒸鍍用薄膜較佳係進一步滿足以下之要件(4)。

要件(4)：本發明之無機物蒸鍍用薄膜中有時含有之界面活性劑的量，較佳係相對於無機物蒸鍍用薄膜 100 重量%為 0.1 重量%以下。

【0057】此等界面活性劑可由本發明之無機物蒸鍍用薄膜，使用丙酮/己烷(1/1=v/v)混合溶媒藉索氏萃取法進行萃取，將萃取液以蒸發器濃縮後，藉 TLC 分餾進行同定，視需要由 HPLC 測定時之滯留時間、波峰強度及校準曲線進行同定且定量。

【0058】本發明之無機物蒸鍍用薄膜可為單層薄膜，亦可為二層或三層以上之多層薄膜。

又，在無機物蒸鍍用薄膜為多層薄膜的情況，於各層係使用由上述乙烯系聚合體(A)所構成的層，各層所使用之乙烯系聚合體的密度範圍通常為 870~970kg/m³。

【0059】另外，例如將在本發明之無機物蒸鍍用薄膜蒸鍍了無機物的蒸鍍薄膜用於包裝材料之密封薄膜的情況，為了得到穩定之低溫熱密封性，可將本發明之無機物蒸鍍用薄膜作成為：使用具有較被蒸鍍層(被蒸鍍面)所使用之乙烯系聚合體(A)為低密度的乙烯

系聚合體(A)作為密封層(非蒸鍍面)所使用的乙烯系聚合體(A)，而形成為二層薄膜。

【0060】再者，在將本發明之無機物蒸鍍用薄膜作成為使乙烯系聚合體層積層了三層以上的多層薄膜時，在不損及無機物蒸鍍用薄膜之製膜性或在所得無機物蒸鍍用薄膜設置蒸鍍層時之加工性、或無機物蒸鍍用薄膜加工適性、進而作為無機物蒸鍍用薄膜之包裝材料的品質的前提下，較理想係各層所使用之乙烯系聚合體為上述乙烯系聚合體(A)，且中間層所使用之乙烯系聚合體(A)之密度較最外層所使用之乙烯系聚合體(A)之密度高。

【0061】本發明之無機物蒸鍍用薄膜的厚度係配合用途而適當決定，通常為 5~1000 μm 、較佳為 8~300 μm 、更佳為 10~100 μm 之範圍。無機物蒸鍍用薄膜係為了改良與所蒸鍍之無機物間之接黏性，亦可事先對無機物所蒸鍍之面(被蒸鍍面)進行電暈處理、火焰處理、電漿處理、底塗處理等之表面處理。又，本發明中，在本發明之無機物蒸鍍用薄膜為單層時，有時將在表面形成無機物蒸鍍層之層面稱為被蒸鍍層面，將在表面未形成無機物蒸鍍層之層面稱為非蒸鍍層面；在為二層以上之多層薄膜時，構成多層薄膜之各層內，有時將在表面形成無機物蒸鍍層之層稱為「被蒸鍍層」或「層合層」，將在表面未形成無機物蒸鍍層之層稱為「熱融著層」。

【0062】本發明之無機物蒸鍍用薄膜係使用各種公知之製造方法，具體而言，例如使用上述乙烯系聚合體(A)，利用 T 字模薄膜成形機或充氣成型薄膜成形機可予以製造。在製得多層薄膜作為無機物蒸鍍用薄膜時，可使用二層或三層構造等之多層模藉由共擠出成形而製造。其中，由厚度精度方面而言，更佳為 T 字模成形。

另外，本發明之無機物蒸鍍用薄膜之製造方法，係含有將樹脂成形為單層或多層之樹脂層的步驟，該樹脂係含有於 190℃ 所測定之熔融張力(MT)為 5.0g 以下的乙烯系聚合體(A)，且作成樹脂層時滿足下述要件(1)~(3)。所得無機物蒸鍍用薄膜可發揮上述本發明效果。

要件(1)：將樹脂層於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300℃ 加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以 -100℃ 捕捉後，進而依 300℃ 加熱 2 分鐘，藉此所產生之成分的量係於樹脂層每 1mg 中為 1.2μg 以下。

要件(2)：在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 9μg 以下。

要件(3)：在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 1.5μg 以下。

(二氯甲烷所進行之洗淨方法)：針對於 23℃、相對濕度 50%條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之樹脂層的表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

要件(1)~(3)之細節係如上述。

尚且，本發明之無機物蒸鍍用薄膜之製造方法中，亦可為包含下述步驟之態樣：針對含有於 190℃ 所測定之熔融張力(MT)為 5.0g 以下之乙烯系聚合體的樹脂組成物，確認其作成樹脂層時滿足要件(1)~(3)，將確認到滿足上述要件的樹脂組成物成形為單層或多層之

樹脂層的步驟。此種無機物蒸鍍用薄膜之製造方法中，由於在原料選擇時確認了作成樹脂層時滿足要件(1)~(3)，故所得之無機物蒸鍍用薄膜可發揮上述本發明效果。

【0063】

[無機物蒸鍍薄膜]

本發明之無機物蒸鍍薄膜係於上述無機物蒸鍍用薄膜之單面(被蒸鍍面)具有由無機物所構成之蒸鍍層的薄膜。

【0064】本發明之無機物蒸鍍薄膜有依輥捲狀態保管的情形。此時，於相鄰之無機物蒸鍍薄膜之層間，無機物蒸鍍層之表面、與無機物蒸鍍用薄膜(亦即含有上述乙烯系聚合體(A)之薄膜)之非蒸鍍面有長期間接觸、具體而言為1週以上、視情況為1個月以上左右的情形。於使用了滿足上述要件(1)~(3)之無機物蒸鍍用薄膜的本發明之無機物蒸鍍薄膜中，即使如上述般作成輥捲並長期間保管、具體而言為保管1週以上的情況，無機物蒸鍍層表面之濕潤指數的降低仍較少。具體而言，作成輥捲前之無機物蒸鍍層表面的濕潤指數為例如60dyn左右，在依輥捲狀態放置1週以上後之無機物蒸鍍層表面的濕潤指數較佳為32dyn以上、更佳為35dyn以上。

【0065】

<無機物>

作為上述無機物，若為可蒸鍍於上述無機物蒸鍍用薄膜的無機物，則無特別限定，具體而言，可舉例如Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi、稀土族等之金屬、以及此等金屬之氧化物、氮化物、氮氧

系聚合體(A)的氧化物生成。

【0071】另外，為了無機物蒸鍍用薄膜之靜電去除或提升無機物蒸鍍用薄膜與無機物蒸鍍層間之接黏性，亦可於蒸鍍前對無機物蒸鍍用薄膜之表面進行電漿處理。作為使電漿產生的方法，可舉例如直流輝光放電、高頻放電、微波放電等。放電時必須對蒸鍍槽導入氣體，作為此氣體，可舉例如氫、氮、氧、氬等一般用於放電的各種氣體。

【0072】再者，在即將進行蒸鍍前，亦可使用超音波乾式清潔機，將附著於本發明之無機物蒸鍍用薄膜之蒸鍍面的異物去除。

本發明之蒸鍍薄膜可使用作為包裝用薄膜。

【0073】

[積層薄膜]

本發明之積層薄膜係於上述本發明之無機物蒸鍍薄膜之無機物蒸鍍層面上積層(貼合)基材層而成的薄膜。

【0074】本發明之無機物蒸鍍薄膜由於係使用上述本發明之無機物蒸鍍用薄膜作為無機物蒸鍍用薄膜而成，故即使將依輥捲狀態經長期間保管之無機物蒸鍍薄膜的無機物蒸鍍層與基材層藉乾式層合予以貼合，上述寡聚物等仍不致轉印至無機物蒸鍍層面，或轉印之量極少，故與基材間之層合強度降低較少，在將本發明之積層薄膜使用作為包裝材料的情況，尤其可抑制熱密封強度的降低。

【0075】

<基材層>

作為上述基材層，可舉例如由紙、熱可塑性樹脂所構成之薄膜。

作為上述熱可塑性樹脂，可例示各種公知之熱可塑性樹脂，例

進行延伸時測定應力而決定。測定係使用東洋精機製作所製之 MT 測定機。測定條件設為樹脂溫度 190℃、熔融時間 6 分鐘、轉筒徑 9.55mm ϕ 、擠出速度 15mm/分鐘、捲取速度 24m/分鐘(在熔融絲斷裂的情況，使捲取速度依 5m/分鐘降低)、噴嘴徑 2.095mm ϕ 、噴嘴長度 8mm。

<MFR>

根據 JIS K6760，依 190℃、2.16kg 負重進行測定。

<密度>

根據 JIS K6760 進行測定。

【0080】

<分子量分佈>

依下述條件進行測定。

解析軟體：層析數據系統 Empower(Waters 公司)

管柱：TSKgel GMH6-HT $\times$ 2 + TSKgel GMH6-HTL $\times$ 2(內徑 7.5mm $\times$ 長 30cm，東曹公司)

移動相：鄰二氯苯(和光純藥 特級試藥)及作為抗氧化劑之 0.025 重量%之 BHT(二丁基羥基甲苯)

檢測器：示差折射計(裝置內藏)

管柱溫度：140℃

流速：1.0mL/分鐘

注入量：500 μ L

樣本時間間隔：1 秒

試料濃度：0.15%(w/v)

分子量校正：單分散聚苯乙烯(東曹公司)/分子量 495~分子量

2060 萬

依照 Z. Crubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polym. Sci., B5, 753(1967)記載之通用校正的手續，依聚乙烯分子量換算的形式作成分子量分佈曲線，由此分子量分佈曲線算出重量平均分子量 M_w 與數量平均分子量 M_n ，將此比(M_w/M_n)作為分子量分佈。

【0081】

《無機物蒸鍍用薄膜之製造方法》

藉下述條件製作一種三層或二種三層之無機物蒸鍍用薄膜。

成形機：Modern Machinery 製 65mm ϕ × 3 台流延成形機

螺桿：屏蔽型螺桿

鑄模：800mm(寬)、1.6mm(狹縫寬)

成形溫度：於 180°C ~ 250°C 之範圍內製膜穩定的溫度

冷卻輥溫度：60°C [接觸冷卻輥之層為被蒸鍍層(層合層)側]

層構成：被蒸鍍層(層合層)/中間層/密封層(非蒸鍍層)=10/20/10(μm)

拉取速度：50m/分鐘

於所製作之無機物蒸鍍用薄膜的被蒸鍍層表面，進行電暈處理使表面之濕潤張力成為 43dyn 以上。

【0082】

《無機物蒸鍍薄膜之製造方法》

藉由高頻感應加熱方式，於 10^{-4} Torr 以下之真空下，使鋁加熱蒸發，依蒸鍍速度 10m/分鐘，連續地對無機物蒸鍍用薄膜之被蒸鍍面使鋁蒸鍍，得到鋁之蒸鍍層厚度為 500Å 的無機物蒸鍍薄膜。

【0083】

<低分子量成分之量>

將無機物蒸鍍用薄膜於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上後，加熱至 300℃，藉氣體層析法分析此時所產生之氣體，以 10 聚物之乙烯寡聚物作為標準物質並將所換算定量之值作為低分子量成分的產生量。亦即，進行氣體層析法之分析，利用使用 10 聚物之乙烯寡聚物所作成之顯示了檢測波峰與 10 聚物之乙烯寡聚物之實際量的關係性的校正曲線，由藉氣體層析法所檢測到之全波峰算出低分子量成分的產生量。

【0084】氣體層析法之分析中，具體而言係在成形後，於樣本容器中正確量取在 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上的無機物蒸鍍用薄膜 5mg，於氦氣流中以 300℃加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以-100℃捕捉。將此依 300℃加熱 2 分鐘，供於 GC/MS 分析。測定條件等如以下。

TDS

裝置：GERSTEL 公司製 TDS 裝置

TDS：300℃×5 分鐘

CIS：捕捉溫度-100℃，脫離溫度 300℃×2 分鐘

GC/MS

裝置：Agilent 公司製 6890N/5973-GC/MS

管柱：ZB-1 30m×0.32mm

試料量：5~6mg

【0085】

<含 5 價磷之化合物>

將無機物蒸鍍用薄膜(A4 尺寸×2 片)成形後，於 23℃、相對濕

度 50%之條件下放置 7 日。

接著，對無機物蒸鍍用薄膜之非蒸鍍面(密封層面)之表面，使用吸量管，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，將此洗液以蒸發器濃縮至 10mL。將所得溶液供於氣體層析法，藉由滯留時間同定無機物蒸鍍用薄膜中所添加之 SUMILIZER GP(住友化學(股)製)及其氧化物，將氧化物換算為 SUMILIZER GP 而定量。測定條件等如以下。

裝置：Agilent Technologies 公司 GC 6890 型

管柱：Agilent Technologiesd 公司 HP-5，長 30m、內徑 0.25mm、膜壓 0.25 μ m

爐：於 50℃ 保持 5 分鐘-依速度 10℃/分鐘進行升溫-依 320℃ 保持 10 分鐘

【0086】

<寡聚物之氧化物的量>

將蒸鍍用薄膜(A4 尺寸×2 片)成形後，於 23℃、相對濕度 50% 之條件下放置 7 日。

接著，對無機物蒸鍍用薄膜之非蒸鍍面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作。將洗淨後所回收之二氯甲烷以蒸發器濃縮後，由藉 FD-MS(裝置等如下述)所觀測到之濃縮液中之乙烯 10 聚物寡聚物的波峰強度($m/z=420$)及乙烯 10 聚物寡聚物之氧化物($m/z=434$)的波峰強度，算出強度比 A(乙烯 10 聚物寡聚物之氧化物之波峰強度/(乙烯 10 聚物寡聚物之波峰強度+乙烯 10 聚物寡聚物之氧化物之波峰強度)。又，藉由氣體層析法，將所回收之二氯甲烷所含之乙烯寡聚物(相當於 6 聚物至 10 聚物)以 10 聚物作為標準

物質所換算定量的值，作為 6~10 聚物之乙烯寡聚物總量 $B(\mu\text{g})$ 。

進而，將 $B(\mu\text{g}) \times A(\text{強度比})$ 之值作為寡聚物之氧化物的量 (μg) 。

FD-MS

裝置：日本電子製 MS JMS-T100GC 型(飛行時間型質量分析裝置)

Agilent Technologies GC 6890 型

Varian 製 顯微 FT-IR FTS-3100/UMA-600 型

【0087】

<濕潤性>

於無機物蒸鍍薄膜之剛製造後，依使鋁蒸鍍面與非蒸鍍面(密封層)密黏之方式重疊無機物蒸鍍薄膜，於此等朝積層方向上施加 $10\text{kgf}/100\text{cm}^2$ 之負重，在無機物蒸鍍薄膜之剛製造後、以及於 23°C 放置 7 日後與 21 日後，根據 ASTM D523 測定蒸鍍面之濕潤指數(單位： dym/cm)。

【0088】

<剛製造後之無機物蒸鍍薄膜的熱密封強度>

藉由將依上述方法剛製造後(亦即剛蒸鍍後)之無機物蒸鍍薄膜、與由三井化學 TOHCELLO 股份有限公司市售之厚 $25\mu\text{m}$ 的單面電暈處理雙軸延伸聚丙烯薄膜(未抗靜電等級，商品名：OP ME-1)，依無機物蒸鍍薄膜之鋁蒸鍍面與聚丙烯薄膜之電暈處理面接合的方式，使用下述配方之胺基甲酸乙酯系接黏劑進行乾式層合，挾持於長 35cm、寬 13cm 之表面平滑之玻璃板中，載重 8kg 並於 40°C 之送風定溫乾燥機中放置 48 小時以上的方法，得到層合樣本。

胺基甲酸乙酯系接黏劑

(A)三井化學製：商品名「TAKELAC A969」

(B)三井化學製：商品名「TAKENATE A5」

使用醋酸乙酯作為溶媒，調配為(A)：(B)=18：6

塗佈量：2.0g/m²

將層合樣本由乾燥機取出，使無機物蒸鍍薄膜側之非蒸鍍面彼此重疊，依下述方法測定層合樣本之熱密封強度。

使用單面加熱棒密封器

熱密封壓力：2kg/cm²

熱密封時間：1.0 秒

密封棒之寬度：10mm

熱密封溫度：140℃

試驗片寬：15mm

剝離角度：180 度

剝離速度：300mm/分鐘

【0089】

<40℃×14 日保管後之無機物蒸鍍薄膜的熱密封強度>

由上述方法所製造之無機物蒸鍍薄膜採取 20 片無機物蒸鍍薄膜，依無機物蒸鍍薄膜之蒸鍍面與其他無機物蒸鍍薄膜之非蒸鍍面相對的方式，將 20 片無機物蒸鍍薄膜重疊，將此等挾持於長 35cm、寬 13cm 之表面平滑的玻璃板中，載重 8kg 並於 40℃ 之送風定溫乾燥機中放置 14 日。其後，由此 20 片之無機物蒸鍍薄膜中，選定具有與非蒸鍍面重疊之鋁蒸鍍面的無機物蒸鍍薄膜，將此無機物蒸鍍薄膜、與三井化學 TOHCELLO 股份有限公司所市售之厚 25μm 之

單面電暈處理雙軸延伸聚丙烯薄膜(未抗靜電等級，商品名：OP ME-1)，以無機物蒸鍍薄膜之鋁蒸鍍面與聚丙烯薄膜之電暈處理面接合的方式，使用下述配方之胺基甲酸乙酯系接黏劑進行乾式層合，挾持於長 35cm、寬 13cm 之表面平滑之玻璃板中，載重 8kg 並於 40℃ 之送風定溫乾燥機中放置 48 小時以上的方法，得到層合樣本。

胺基甲酸乙酯系接黏劑

(A)三井化學製：商品名「TAKELAC A969」

(B)三井化學製：商品名「TAKENATE A5」

使用醋酸乙酯作為溶媒，調配為(A)：(B)=18：6

塗佈量：2.0g/m²

將層合樣本由乾燥機取出，使無機物蒸鍍薄膜側之非蒸鍍面彼此重疊，依下述方法測定層合樣本之熱密封強度。

使用單面加熱棒密封器

熱密封壓力：2kg/cm²

熱密封時間：1.0 秒

密封棒之寬度：10mm

熱密封溫度：140℃

試驗片寬：15mm

剝離角度：180 度

剝離速度：300mm/分鐘

【0090】

<熱密封強度降低率(%)>

通常，無機物蒸鍍薄膜大多作成將無機物蒸鍍薄膜之蒸鍍面與

基材進行乾式層合的積層薄膜而使用，故在無機物蒸鍍薄膜之蒸鍍面之濕潤指數(濕潤張力)降低的情況，無機物蒸鍍薄膜之蒸鍍面與基材間的層合強度降低，尤其是熱密封強度的降低變得顯著。

【0091】因此，算出下式所示之熱密封強度降低率(%)。

$$\text{熱密封強度降低率(\%)} = (S_0 - S_{14}) / S_0 \times 100$$

(式中， S_0 為剛製造後之無機物蒸鍍薄膜(層合樣本)的熱密封強度， S_{14} 為 $40^\circ\text{C} \times 14$ 日保管後之無機物蒸鍍薄膜(層合樣本)的熱密封強度。)

此熱密封強度降低率之值越高，表示熱密封強度之降低越大、層合強度越降低，亦即蒸鍍面之濕潤指數(濕潤張力)的降低越大。

【0092】

<無機物蒸鍍層之蒸鍍強度>

於無機物蒸鍍薄膜之鋁蒸鍍層表面貼附玻璃紙膠帶(NICHIBAN 公司製 CT405AP-18)，使用高壓釜，依速度 300mm/分鐘使玻璃紙膠帶剝離，測定無機物蒸鍍層之蒸鍍強度、亦即無機物蒸鍍層與無機物蒸鍍用薄膜間之剝離強度。表中記號意義係如下述。

○：剝離後，鋁蒸鍍層存在於無機物蒸鍍用薄膜側。

×：剝離後，鋁蒸鍍層存在於玻璃紙膠帶側。

記載為×者係實用上有問題。

【0093】

[實施例 1]

於內容積 1L 之完全攪拌混合型連續聚合反應容器中，依乾燥之正己烷 4.3 升/小時、二茂金屬錯合物(二(對甲苯基)亞甲基(環戊

二烯基)(八甲基八氫二苯并茚基)二氯化鋯)之己烷溶液(0.16 毫莫耳/L)0.0106 毫莫耳/小時、甲基鋁氧烷(MMAO-3A：東曹 FINE CHEM 公司製)之甲苯溶液(80 毫莫耳/L)5.3 毫莫耳/小時、三異丁基鋁之己烷溶液(12 毫莫耳/L)1.8 毫莫耳/小時的比例予以導入。未導入氫。同時對聚合反應容器內，依乙烯 480g/小時、1-辛烯 0.87kg/小時之比例連續供給，由聚合反應容器上部將聚合溶液連續抽出而使聚合反應容器內之壓力成為 6.9MPa，依溫度 150℃ 進行聚合反應。對由聚合反應容器所連續抽出之聚合溶液添加少量之異丙醇作為去活化劑，進行驟沸操作使聚合反應容器內之壓力降低至大氣壓，使聚合體析出。其後，於氫流通下藉真空乾燥器依 120℃ 歷時 8 小時，使聚合體乾燥。此聚合之乙烯轉化率為 92%，乙烯系聚合體產量為 0.62kg/小時。

【0094】對所得聚合體加入 SUMILIZER GP(住友化學(股)製)1000ppm 後，使用東洋精機製作所股份有限公司製之雙軸異向 20mm ϕ 擠出機，將此等依設定溫度 200℃、螺桿旋轉數 100rpm 之條件進行熔融混練後，擠出為股線狀，進行切割而得到顆粒(S-1)。將此顆粒(S-1)成形為無機物蒸鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之一表面進行鋁蒸鍍，得到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 1。

【0095】

[實施例 2]

於內容積 1L 之完全攪拌混合型連續聚合反應容器中，依乾燥之正己烷 4.3 升/小時、二茂金屬錯合物(二(對甲苯基)亞甲基(環戊

二烯基)(八甲基八氫二苯并茚基)二氯化鋯)之己烷溶液(0.16 毫莫耳/L)0.0106 毫莫耳/小時、甲基鋁氧烷(MMAO-3A：東曹 FINE CHEM 公司製)之甲苯溶液(80 毫莫耳/L)5.3 毫莫耳/小時、三異丁基鋁之己烷溶液(12 毫莫耳/L)1.8 毫莫耳/小時的比例予以導入。同時對聚合反應容器內，依乙烯 480g/小時、1-辛烯 0.87kg/小時、氫 0.16g/小時之比例連續供給，由聚合反應容器上部將聚合溶液連續抽出而使聚合反應容器內之壓力成為 6.9MPa，依溫度 150℃ 進行聚合反應。對由聚合反應容器所連續抽出之聚合溶液添加少量之異丙醇作為去活化劑，進行驟沸操作使聚合反應容器內之壓力降低至大氣壓，使聚合體析出。其後，於氮流通下藉真空乾燥器依 120℃ 歷時 8 小時，使聚合體乾燥。此聚合之乙烯轉化率為 92%，乙烯系聚合體產量為 0.62kg/小時。

【0096】對所得乙烯系聚合體未進行抗氧化劑等添加劑之調配，將乙烯系聚合體依與實施例 1 相同的方法進行顆粒化，將此顆粒(S-2)成形為無機物蒸鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之一表面進行鋁蒸鍍，得到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 1。

【0097】

[實施例 3]

於內容積 1L 之完全攪拌混合型連續聚合反應容器中，依乾燥之正己烷 4.0 升/小時、二茂金屬錯合物(二(對甲苯基)亞甲基(環戊二烯基)(八甲基八氫二苯并茚基)二氯化鋯)之己烷溶液(0.16 毫莫耳/L)0.0072 毫莫耳/小時、甲基鋁氧烷(MMAO-3A：東曹 FINE CHEM

公司製)之甲苯溶液(80 毫莫耳/L)3.6 毫莫耳/小時、三異丁基鋁之己烷溶液(12 毫莫耳/L)1.8 毫莫耳/小時的比例予以導入。同時對聚合反應容器內，依乙烯 480g/小時、1-辛烯 0.078kg/小時、氫 0.30g/小時之比例連續供給，由聚合反應容器上部將聚合溶液連續抽出而使聚合反應容器內之壓力成為 6.9MPa，依溫度 150℃ 進行聚合反應。對由聚合反應容器所連續抽出之聚合溶液添加少量之異丙醇作為去活化劑，進行驟沸操作使聚合反應容器內之壓力降低至大氣壓，使聚合體析出。其後，於氫流通下藉真空乾燥器依 120℃ 歷時 8 小時，使聚合體乾燥。此聚合之乙烯轉化率為 93.5%，乙烯系聚合體產量為 0.45kg/小時。

【0098】對所得乙烯系聚合體未進行抗氧化劑等添加劑之調配，將乙烯系聚合體依與實施例 1 相同的方法進行顆粒化，將所得顆粒(S-3)成形為無機物蒸鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之一表面進行鋁蒸鍍，得到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 1。

【0099】

[實施例 4]

使用 Prime Polymer 股份有限公司所市售之由溶液聚合法所得的乙烯系聚合體(商品名：ULT-ZEX 4020M)之顆粒，成形無機物蒸鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之一表面進行鋁蒸鍍，得到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 1。

【0100】

[實施例 5]

於內容積 1L 之完全攪拌混合型連續聚合反應容器中，依乾燥之正己烷 4.2 升/小時、二茂金屬錯合物(二(對甲苯基)亞甲基(環戊二烯基)(八甲基八氫二苯并茚基)二氯化鋯)之己烷溶液(0.16 毫莫耳/L)0.0106 毫莫耳/小時、甲基鋁氧烷(MMAO-3A：東曹 FINE CHEM 公司製)之甲苯溶液(80 毫莫耳/L)5.3 毫莫耳/小時、三異丁基鋁之己烷溶液(12 毫莫耳/L)1.8 毫莫耳/小時的比例予以導入。未導入氫。同時對聚合反應容器內，依乙烯 480g/小時、1-己烯 0.65kg/小時之比例連續供給，由聚合反應容器上部將聚合溶液連續抽出而使聚合反應容器內之壓力成為 6.9MPa，依溫度 150℃ 進行聚合反應。對由聚合反應容器所連續抽出之聚合溶液添加少量之異丙醇作為去活化劑，進行驟沸操作使聚合反應容器內之壓力降低至大氣壓，使聚合體析出。其後，於氮流通下藉真空乾燥器依 120℃ 歷時 8 小時，使聚合體乾燥。此聚合之乙烯轉化率為 92%，乙烯系聚合體產量為 0.57kg/小時。

【0101】對所得聚合體加入 Irganox 1076(商品名)1000ppm 後，依與實施例 1 相同的方法進行顆粒化，將所得顆粒(S-5)成形為無機物蒸鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之被蒸鍍面進行鋁蒸鍍，得到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 1。

【0102】 [表 1]

備註		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
乙烯系聚合體 樹脂物性	熔融張力	g	0.1	0.1 以下	1.9	0.5
	MFR	g/10 分鐘	17	21	2.2	3.8
	密度	Kg/m ³	890	923	937	890
	Mw/Mn	—	2.0	2.0	2.6	2.0
	氧化寡聚物	μg/A4×2 片	1.0 以下	1.0 以下	1.0 以下	1.0 以下
蒸鍍用樹脂 薄膜物性	低分子量成分	ng/mg	260	300	140	700
	5 價之磷化合物	μg/A4×2 片	8	0	0	6
	濕潤性(輥捲前)	dyn	60	60	60	60
蒸鍍薄膜性能	濕潤性(即刻後)	dyn	60	60	60	60
	濕潤性(7 日後)	dyn	40	60	50	42
	濕潤性(21 日後)	dyn	40	60	50	42
	熱密封強度(即刻後)	N/15mm	25	30	28	23
	熱密封強度降低率	%	15	8	13	15
蒸鍍強度		—	○	○	○	○



【0103】**[比較例 1]**

依日本專利特開平 9-183816 之製造例 1 A-2 記載的方法製造乙烯系聚合體，於所得聚合體加入 SUMILIZER GP(住友化學(股)製)1000ppm 後，依與實施例 1 相同的方法進行顆粒化，將所得顆粒(C-1)成形為無機物蒸鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之一表面進行鋁蒸鍍，得到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 2。

【0104】**[比較例 2]**

依日本專利特開平 9-183816 之製造例 1 A-4 記載的方法製造乙烯系聚合體，未調配抗氧化劑而直接依與實施例 1 相同的方法進行顆粒化，將所得顆粒(C-2)成形為無機物蒸鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之一表面進行鋁蒸鍍，得到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 2。

【0105】**[比較例 3]**

將由 Prime Polymer 股份有限公司所市售之依溶液聚合法所製得之乙烯・4-甲基-1-戊烯共聚合體(商品名：ULTZEX 4020L)之顆粒成形為無機物蒸鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之一表面進行鋁蒸鍍，得到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無

機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 2。

【0106】

[比較例 4]

將由三井・杜邦化學股份有限公司所市售之依高壓自由基聚合
法所製得之聚乙烯(商品名：MIRASON 11)之顆粒成形為無機物蒸
鍍用薄膜。接著，於此無機物蒸鍍用薄膜之一表面進行鋁蒸鍍，得
到無機物蒸鍍薄膜。

依上述記載之方法測定乙烯系聚合體、無機物蒸鍍用薄膜及無
機物蒸鍍薄膜之物性。評價結果示於表 2。

【0107】 [表 2]

備註		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
乙烯系聚合體樹脂物性	熔融張力	g	氣相法二茂金屬	溶液法齊格勒	高壓法 LDPE
	MFR	g/10 分鐘	0.6	1.9	6.8
	密度	Kg/m ³	4.0	2.2	7.0
	Mw/Mn	—	904	937	918
蒸鍍用樹脂薄膜物性	氧化寡聚物	—	3.1	2.6	9.5
	低分子量成分	μg/A4×2 片	6.6	1.0 以下	1.0 以下
	5 價之磷化合物	ng/mg	1300	730	440
蒸鍍薄膜性能	濕潤性(剝捲前)	μg/A4×2 片	0	10	0
	濕潤性(即刻後)	dyn	60	60	60
	濕潤性(7 日後)	dyn	60	60	60
	濕潤性(21 日後)	dyn	30 以下	30 以下	38
	熱密封強度(即刻後)	dyn	30 以下	30 以下	38
	熱密封強度(降低率)	N/15mm	28	38	15
	蒸鍍強度	%	40	40	10
		—	○	○	○

【0108】**[實施例 6]**

將實施例 3 所使用之乙烯系聚合物的顆粒(S-3)使用於被蒸鍍層及中間層，將實施例 1 所使用之乙烯系聚合體之顆粒(S-1)使用於非蒸鍍層，而製作 3 層薄膜，對由所得 3 層薄膜所構成之無機物蒸鍍用薄膜之被蒸鍍層進行鋁蒸鍍。

評價結果示於表 3。

【0109】**[實施例 7]**

將實施例 4 所使用之乙烯系聚合物的顆粒(4020M)使用於被蒸鍍層及中間層，將實施例 3 所使用之乙烯系聚合體之顆粒(S-3)使用於非蒸鍍層，而製作 3 層薄膜，對由所得 3 層薄膜所構成之無機物蒸鍍用薄膜之被蒸鍍層進行鋁蒸鍍。

評價結果示於表 3。

【0110】**[實施例 8]**

將實施例 4 所使用之乙烯系聚合物的顆粒(4020M)使用於被蒸鍍層及中間層，將實施例 2 所使用之乙烯系聚合體之顆粒(S-2)使用於非蒸鍍層，而製作 3 層薄膜，對由所得 3 層薄膜所構成之無機物蒸鍍用薄膜之被蒸鍍層進行鋁蒸鍍。

評價結果示於表 3。

【0111】**[比較例 5]**

將實施例 4 所使用之乙烯系聚合物的顆粒(4020M)使用於被蒸

鍍層及中間層，將比較例 1 所使用之乙烯系聚合體之顆粒(C-1)使用於非蒸鍍層，而製作 3 層薄膜，對由所得 3 層薄膜所構成之無機物蒸鍍用薄膜之被蒸鍍層進行鋁蒸鍍。

評價結果示於表 3。

【0112】

[比較例 6]

將比較例 3 所使用之乙烯系聚合物的顆粒(4020L)使用於被蒸鍍層及中間層，將實施例 3 所使用之乙烯系聚合體之顆粒(S-3)使用於非蒸鍍層，而製作 3 層薄膜，對由所得 3 層薄膜所構成之無機物蒸鍍用薄膜之被蒸鍍層進行鋁蒸鍍。

評價結果示於表 3。

【0113】 [表 3]

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 5	比較例 6
蒸鍍用薄膜構成(3 層薄膜)	層合層	S-3	4020M	4020M	4020M	4020L
	中間層	S-3	4020M	4020M	4020M	4020L
	密封層	S-1	S-3	S-2	C-1	S-3
蒸鍍用樹脂薄膜物性	氧化寡聚物	1.0 以下	1.0 以下	1.0 以下	1.7	1.0 以下
	低分子量成分	730	260	300	300	700
	5 價之磷化合物	μg/A4×2 片	0	0	10	10
蒸鍍薄膜性能	濕潤性(輥捲前)	60	60	60	60	60
	濕潤性(即刻後)	60	60	60	60	60
	濕潤性(7 日後)	50	60	50	30 以下	30 以下
	濕潤性(21 日後)	50	60	50	30 以下	30 以下
	熱密封強度(即刻後)	25	30	28	30	25
	熱密封強度降低率	10	8	8	40	38
	蒸鍍強度	○	○	○	○	○



【0114】實施例 1、5 之無機物蒸鍍薄膜，係使用藉溶液法利用二茂金屬觸媒所製造之聚乙烯作為乙烯系聚合體(A)。此聚乙烯係組成分佈、分子量分佈狹窄，且揮發成分亦少。調配了 SUMILIZER GP 作為抗氧化劑。無機物蒸鍍薄膜於剛製造後之鋁蒸鍍層的濕潤指數為 60dyn。重疊無機物蒸鍍薄膜並放置 7 日後之濕潤指數分別為 40dyn 及 42dyn。即使由無機物蒸鍍薄膜之製造經過一定時間，仍未檢測到抗氧化劑之氧化物的滲出，鋁蒸鍍層之濕潤性的降低亦較少。

【0115】實施例 2、3 之無機物蒸鍍薄膜，係使用藉溶液法利用二茂金屬觸媒所製造之聚乙烯作為乙烯系聚合體(A)。此聚乙烯係組成分佈、分子量分佈狹窄，且揮發成分亦少。由於未添加抗氧化劑，故即使由無機物蒸鍍薄膜之製造經過一定時間，仍未檢測到抗氧化劑之氧化物的滲出，鋁蒸鍍層之濕潤性的降低亦較少。

【0116】實施例 4 之無機物蒸鍍薄膜，係使用藉溶液法利用齊格勒觸媒所製造之聚乙烯作為乙烯系聚合體(A)。依使分子量分佈、組成分佈變得狹窄的方式進行聚合，且未添加抗氧化劑，故即使由無機物蒸鍍薄膜之製造經過一定時間，鋁蒸鍍層之濕潤性的降低仍較少。

【0117】比較例 1 之無機物蒸鍍薄膜，係使用藉氣相法利用二茂金屬觸媒所製造之聚乙烯作為乙烯系聚合體(A)。此聚乙烯係分子量分佈較狹窄，且揮發成分亦少，但若由無機物蒸鍍薄膜之製造經過一定時間，檢測到抗氧化劑之氧化物的滲出，蒸鍍薄膜之鋁蒸鍍層之濕潤性大幅降低。

【0118】比較例 2 之無機物蒸鍍薄膜，係使用藉氣相法利用二

(零食、巧克力、糖果、派等)、飲料(酒、燒酒、葡萄酒、果汁、牛乳等)、調味料(醬油、味醂、淋醬等)等所有食品類、醫藥品、產業資材、日用雜貨品、化學藥品(洗劑、油、塗料等)等通常包裝材料。又，不侷限於包裝材料，可利用於因所蒸鍍面之設計性而使用的用途中。

【符號說明】

無

I662071

發明摘要

※ 申請案號：104132819

※ 申請日：104/10/06

※ I P C 分類：

C08L 23/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/00 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
B65H 18/28 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

無機物蒸鍍用薄膜、無機物蒸鍍薄膜及其用途

【中文】

本發明在於提供一種形成無機物蒸鍍層、即使依輥狀態長期間保管後，於乾式層合加工時之無機物蒸鍍面之接黏性仍不降低的無機物蒸鍍用薄膜。

本發明之無機物蒸鍍用薄膜，係含有單層或多層之樹脂層者，其特徵為，所有之上述樹脂層係含有於 190℃ 所測定之熔融張力為 5.0g 以下的乙烯系聚合體，並滿足下述要件(1)~(3)。要件(1)：將上述薄膜於一定條件下進行加熱所產生之成分的量係於上述薄膜每 1mg 中為 1.2μg 以下。要件(2)：在一定條件下對上述薄膜表面進行洗淨並回收之含 5 價磷之化合物的量為 9μg 以下。要件(3)：在一定條件下對上述薄膜表面進行洗淨並回收之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 1.5μg 以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

之蒸鍍薄膜與其他基材藉乾式層合予以貼合的情況，蒸鍍薄膜與其他基材間之接合強度係較使用剛製造後之蒸鍍薄膜的情況降低。

【0012】本發明者等人為了獲得即使將蒸鍍薄膜依輥捲狀態長期間保管而蒸鍍層表面與其他基材接合時之接合強度仍不降低的蒸鍍薄膜，針對蒸鍍層表面之濕潤指數降低的要因進行檢討，結果發現，即使是習知認為低分子量成分等滲出至表面之情況較少、由使用二茂金屬觸媒所得之乙烯· α -烯烴共聚合體所構成的薄膜，在由 90℃ 以下之聚合溫度進行溶液聚合所得之乙烯· α -烯烴共聚合體、或藉氣相聚合所得之乙烯· α -烯烴共聚合物所構成的薄膜中，此等乙烯· α -烯烴共聚合體所含之低分子量成分等仍滲出至非蒸鍍面，在經輥捲之蒸鍍薄膜中轉印至相鄰之蒸鍍薄膜之層的蒸鍍面，使蒸鍍層表面之濕潤指數降低。

【0013】本發明係提供一種形成無機物蒸鍍層，即使依輥狀態經長期間保管後，仍不使乾式層合加工時之無機物蒸鍍面的接黏性降低的無機物蒸鍍用薄膜、蒸鍍薄膜、其製造方法、及使用其之積層薄膜、包裝體、薄膜輥。

(解決問題之技術手段)

【0014】本發明要旨係如以下。

[1]一種無機物蒸鍍用薄膜，係含有單層或多層之樹脂層者，其特徵為，所有之上述樹脂層係含有於 190℃ 所測定之熔融張力(MT)為 5.0g 以下的乙烯系聚合體(A)，並滿足下述要件(1)~(3)；

要件(1)：將上述無機物蒸鍍用薄膜於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300℃ 加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以 -100℃ 捕捉後，進而依 300℃ 加熱 2 分鐘，藉此所產

化物、硫化物、磷化物等。此等可為單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

又，Si、Sb 等一般亦被分類為半金屬，但本發明中則視為金屬。

【0066】作為上述無機物，較佳可舉例如鋁、氧化矽(二氧化矽/矽氧化物)、氧化鋁(氧化鋁(alumina)/鋁氧化物)、氧化銦、氧化錫、氧化鋯(鋯氧化物)及氧化鈦(鈦氧化物)，更佳可舉例如鋁、二氧化矽及氧化鋁。

【0067】上述無機物係於上述蒸鍍用薄膜之表面依分散或凝集成微粒子狀之構造體的形式存在，或依薄膜狀之構造體的形式存在。

上述蒸鍍層之厚度係由對蒸鍍薄膜賦予阻氣性的觀點而言，通常為 10Å 以上、較佳為 20Å 以上，由對蒸鍍薄膜賦予耐彎曲性的觀點而言，通常為 5000Å 以下、較佳為 3000Å 以下。

【0068】

<無機物蒸鍍薄膜之製造方法>

本發明之無機物蒸鍍薄膜，係於本發明之無機物蒸鍍用薄膜的表面(在無機物蒸鍍用薄膜為多層薄膜的情況，係於其層合層之表面)蒸鍍無機物，形成無機物之薄膜(亦即無機物蒸鍍層)而可製造。

【0069】作為將無機物之薄膜形成於蒸鍍用薄膜之表面的方法，可採用公知各種方法，可例示化學蒸鍍(CVD)、低壓 CVD 及電漿 CVD 等之化學蒸鍍法、真空蒸鍍(反應性真空蒸鍍)、濺鍍(反應性濺鍍)及離子植入(反應性離子植入)等之物理蒸鍍法(PVD)、低壓電漿噴塗及電漿噴塗等之電漿噴塗法。

【0070】在藉此等方法形成無機物蒸鍍層時，藉由在氮等惰性氣體存在下，依儘量低溫、且處理時間較短地實施真空下所進行之步驟以外的步驟，藉此可抑制來自構成上述蒸鍍用薄膜之上述乙烯

如聚烯烴(聚乙烯、聚丙烯、聚 4-甲基-1-戊烯、聚丁烯等)、聚酯(聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等)、聚醯胺(尼龍-6、尼龍-66、聚己二醯間苯二甲胺等)、聚氯乙烯、聚醯亞胺、乙烯・醋酸乙烯酯共聚合體、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚苯乙烯、離子聚合物、或此等之混合物等。此等之中，聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯胺等延伸性、透明性良好的熱可塑性樹脂為較佳。

【0076】由上述熱可塑性樹脂所構成之薄膜，可為無延伸薄膜，亦可為延伸薄膜。其中，雙軸延伸薄膜因剛性優越而較佳。又，視需要亦可於基材層施行印刷。

【0077】

<積層薄膜之製造方法>

本發明之積層薄膜，可藉由將本發明之無機物蒸鍍薄膜與上述基材經由上述無機物蒸鍍層進行積層而製造。積層手段可列舉各種公知之製造方法，例如擠出層合法、乾式層合法等。

[實施例]

【0078】接著列舉實施例更具體說明本發明，但本發明並不限於此等實施例。

實施例及比較例中之物性值等，係藉以下測定方法求得。

【0079】

(測定方法)

《乙烯系聚合體》

<熔融張力>

熔融張力(MT)係藉由在將經熔融之乙烯系聚合體依一定速度

茂金屬觸媒所製造之聚乙烯作為乙烯系聚合體(A)。此聚乙烯係分子量分佈較廣窄，且揮發成分多，故雖然未添加抗氧化劑，但若由無機物蒸鍍薄膜之製造經過一定時間，蒸鍍層面之濕潤性大幅降低。

【0119】比較例 3 之無機物蒸鍍薄膜，係使用藉溶液法利用齊格勒觸媒所製造之聚乙烯作為乙烯系聚合體(A)。此聚乙烯係分子量分佈較狹窄，且揮發成分亦少，但若由無機物蒸鍍薄膜之製造經過一定時間，檢測到磷系抗氧化劑之氧化物的滲出，鋁蒸鍍層之濕潤性大幅降低。

【0120】比較例 4 之無機物蒸鍍薄膜，係使用高壓法 LDPE 作為乙烯系聚合體。此聚乙烯係於 190℃ 所測定之熔融張力大於 5.0g，故強度劣化。

【0121】實施例 6~8 之無機物蒸鍍薄膜，係薄膜之 3 層全部均分子量分佈、組成分佈狹窄，在製作單層薄膜時，由於使用有未檢測到滲出成分的原料，故即使由蒸鍍薄膜之製造經過一定時間，鋁蒸鍍層之濕潤性的降低亦較少。

【0122】比較例 5、6 之無機物蒸鍍薄膜，係於薄膜之 3 層之任一層中使用有在製作單層薄膜時檢測到滲出成分的原料，故若由無機物蒸鍍薄膜之製造經過一定時間，鋁蒸鍍層之濕潤性大幅降低。

(產業上之可利用性)

【0123】於本發明之無機物蒸鍍用薄膜之單面將無機物蒸鍍而成的無機物蒸鍍薄膜、以及將無機物蒸鍍薄膜與基板積層而成的積層薄膜，適合作為例如冷藏或冷凍蔬菜或所有加工食品、點心類

申請專利範圍

1.一種無機物蒸鍍用薄膜，係含有單層或多層之樹脂層者，其特徵為，所有之上述樹脂層係含有於 190℃ 所測定之熔融張力(MT)為 5.0g 以下的乙烯系聚合體(A)，並滿足下述要件(1)~(3)；

要件(1)：將上述無機物蒸鍍用薄膜於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300℃ 加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以-100℃ 捕捉後，進而依 300℃ 加熱 2 分鐘，藉此所產生之成分的量係於上述無機物蒸鍍用薄膜每 1mg 中為 1.2μg 以下；

要件(2)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 9μg 以下；

要件(3)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 1.5μg 以下；

二氯甲烷所進行之洗淨方法：針對於 23℃、相對濕度 50%條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之上述無機物蒸鍍用薄膜，對與無機物蒸鍍層形成預定面為相反側之表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

2.如請求項 1 之無機物蒸鍍用薄膜，其中，上述乙烯系聚合體(A)於 190℃ 所測定之熔融張力(MT)為 0.1g 以上且 5.0g 以下，上述要件(1)~(3)如下；

要件(1)：將上述無機物蒸鍍用薄膜於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300℃ 加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以-100℃ 捕捉後，進而依 300℃ 加熱 2 分鐘，藉此所產生

之成分的量係於上述無機物蒸鍍用薄膜每 1mg 中為 $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{g}$ 以上且 $1.2 \mu\text{g}$ 以下；

要件(2)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{g}$ 以上且 $9 \mu\text{g}$ 以下；

要件(3)：在藉下述方法對上述無機物蒸鍍用薄膜表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{g}$ 以上且 $1.5 \mu\text{g}$ 以下；

二氯甲烷所進行之洗淨方法：針對於 23°C 、相對濕度 50% 條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之上述無機物蒸鍍用薄膜，對與無機物蒸鍍層形成預定面為相反側之表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

3. 如請求項 1 之無機物蒸鍍用薄膜，其中，上述乙烯系聚合體(A)係將乙烯與碳原子數 4~10 之 α -烯烴進行共聚合而獲得，並同時滿足下述要件(I)及(II)的乙烯系共聚合體；

要件(I)：依照 ASTM D1238-89，於 190°C 、2.16kg 負重之條件下所測定的熔融流動速率(MFR)為 0.1~30g/10 分鐘的範圍；

要件(II)：密度(D)為 $870 \sim 970 \text{kg/m}^3$ 之範圍。

4. 一種無機物蒸鍍薄膜，其特徵係，於請求項 1 至 3 中任一項之無機物蒸鍍用薄膜之一表面具備由無機物所構成之無機物蒸鍍層而成。

5. 如請求項 4 之無機物蒸鍍薄膜，其中，上述無機物係選自鋁、氧化矽、氧化鋁、氧化銮及氧化錫的至少 1 種。

6. 一種無機物蒸鍍薄膜之製造方法，係請求項 4 之無機物蒸鍍薄膜之製造方法，其包含：

於上述無機物蒸鍍用薄膜之至少一表面，施行選自電暈處理、火焰處理、電漿處理及 UV 處理之一種以上處理的步驟 A；及

於上述步驟 A 後，對已施行上述處理之表面，藉由選自真空蒸鍍法、濺鍍法及離子植入法之至少 1 種方法形成上述無機物蒸鍍層的步驟 B。

7.一種積層薄膜，係具備：請求項 4 之無機物蒸鍍薄膜；與在上述無機物蒸鍍層之與上述無機物蒸鍍用薄膜為相反側之表面所設置的基材層。

8.如請求項 7 之積層薄膜，其中，上述基材層係使用乾式層合法積層於上述無機物蒸鍍層而成。

9.一種包裝體，係使用請求項 4 之無機物蒸鍍薄膜而成。

10.一種包裝體，係使用請求項 7 之積層薄膜而成。

11.一種薄膜輥，係將請求項 4 之無機物蒸鍍薄膜捲繞為輥狀而成。

12.一種無機物蒸鍍用薄膜之製造方法，係包含將樹脂成形為單層或多層之樹脂層的步驟者，該樹脂係含有於 190℃ 所測定之熔融張力(MT)為 5.0g 以下的乙烯系聚合體(A)，且作成樹脂層時滿足下述要件(1)~(3)；

要件(1)：將上述樹脂層於 23℃、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氬氣流中以 300℃加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以 -100℃捕捉後，進而依 300℃加熱 2 分鐘，藉此所產生之成分的量係於上述樹脂層每 1mg 中為 1.2μg 以下；

要件(2)：在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 9μg 以下；

要件(3): 在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 $1.5\mu\text{g}$ 以下；

二氯甲烷所進行之洗淨方法：針對於 23°C 、相對濕度 50%條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之樹脂層表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。

13.如請求項 12 之無機物蒸鍍用薄膜之製造方法，其中，上述乙烯系聚合體(A)於 190°C 所測定之熔融張力(MT)為 0.1g 以上且 5.0g 以下，上述要件(1)~(3)如下；

要件(1)：將樹脂層於 23°C 、相對濕度 50%之條件下放置 7 日以上，接著於氮氣流中以 300°C 加熱 5 分鐘，將所產生之氣體以 -100°C 捕捉後，進而依 300°C 加熱 2 分鐘，藉此所產生之成分的量係於樹脂層每 1mg 中為 $1.0\times 10^{-6}\mu\text{g}$ 以上且 $1.2\mu\text{g}$ 以下；

要件(2)：在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之含 5 價磷之化合物的量為 $1.0\times 10^{-6}\mu\text{g}$ 以上且 $9\mu\text{g}$ 以下；

要件(3)：在藉下述方法對樹脂層表面進行洗淨所使用並在洗淨後所回收之二氯甲烷中，所含有之 6 至 10 聚物之寡聚物之氧化物的量為 $1.0\times 10^{-6}\mu\text{g}$ 以上且 $1.5\mu\text{g}$ 以下；

二氯甲烷所進行之洗淨方法：針對於 23°C 、相對濕度 50%條件下放置 7 日以上，接著相對於水平面傾斜 45° 之 2 片 A4 尺寸之樹脂層之表面，重複 3 次藉 10mL 之二氯甲烷進行洗淨的操作，以洗淨其表面。